



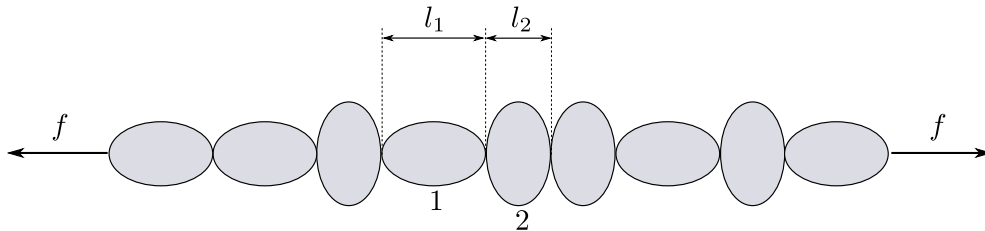
Física Teórica 3 – 1er. cuatrimestre de 2012

Algunos problemas resueltos de la Guía 5

Problema 9	1
Problema 10	8
Problema 11	14
Sobre la aproximación de Z por el máximo de sus términos	19
Problema 13	25

Problema 9

Se tiene una cadena lineal de N unidades, formando una molécula elástica. Cada unidad puede estar en dos estados, 1 o 2. La longitud del estado 1 es l_1 y la del 2 es l_2 , y las energías son respectivamente ϵ_1 y ϵ_2 . Halle los valores de $\langle \mathcal{E} \rangle$ y $\langle L \rangle$ conociendo la temperatura y la tensión f sobre la cadena. [Levemente editado respecto del enunciado de la Guía.]



Solución. Ensamble microcanónico. Cada estado microscópico de la cadena está definido por el conjunto de N variables que representan el estado de cada segmento. Si el estado del segmento i -ésimo se representa por la variable e_i , esta variable puede tomar los valores 1 y 2. En el ensamble microcanónico interesa contar cuántos estados microscópicos corresponden a valores dados de la energía y de la longitud.

Dar el estado macroscópico de la cadena significa dar su longitud y su energía. Para eso no hace falta conocer las N variables e_i , sino únicamente el número de segmentos que están en un dado estado. Si n segmentos están en el estado 1, la longitud y la energía de la cadena son

$$L = nl_1 + (N - n)l_2 = \Delta l n + Nl_2,$$

$$U = n\epsilon_1 + (N - n)\epsilon_2 = \Delta\epsilon n + N\epsilon_2, \quad (1)$$

donde $\Delta l = l_1 - l_2$ y $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$. Una característica particular de este sistema es que no se pueden elegir L y U de manera independiente, en contraste con el sistema de un gas en un cilindro. Dado n , la energía y la longitud quedan determinadas de manera simultánea.

El número n caracteriza el estado macroscópico del sistema, pero no determina de manera única un estado microscópico. Todos los estados microscópicos con un número n de segmentos en el estado 1 corresponden



al mismo estado macroscópico de la cadena. El número de microestados es simplemente el número de formas de elegir los n segmentos entre el conjunto de N ,

$$\Omega = \binom{N}{n}.$$

La entropía está dada por

$$S = k \log \Omega.$$

Si tanto n como N son números muy grandes, mediante la fórmula de Stirling $\log x! \approx x \log x - x$, podemos escribir, sin error apreciable,

$$\log \binom{N}{n} = N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n).$$

Luego,

$$S = k \left[N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) \right]. \quad (2)$$

De aquí hay que extraer la termodinámica del sistema. Es necesario notar lo siguiente: el primer principio nos dice que

$$TdS = dU - fdL,$$

pero aquí las variaciones de U y L no son independientes. A través de las fórmulas (1) se obtiene, por ejemplo,

$$dU = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta l} dL.$$

Entonces,

$$TdS = (\Delta\epsilon - f\Delta l) \frac{dL}{\Delta l}.$$

De aquí resulta

$$T \frac{\partial S}{\partial L} = \frac{1}{\Delta l} (\Delta\epsilon - f\Delta l). \quad (3)$$

En todas estas fórmulas uno considera que L toma valores continuos y por lo tanto define una derivada de S respecto de L , aunque lo cierto es que L varía de a pasos finitos. Esto puede hacerse porque el número de segmentos es muy grande y en cualquier variación macroscópica de L interviene un gran número de segmentos, con longitudes l_1 o l_2 mucho menores que L . A los fines prácticos, uno puede hacer tan suave como quiera la variación relativa $\delta L/L$. Lo mismo puede decirse de n . Aunque sólo toma valores enteros, puede definirse igualmente la derivada de S respecto de n , claro está que no como el cociente incremental de Análisis 1, sino definiendo una variable auxiliar $x = n/N$. Así se consigue una variable que toma valores discretos entre 0 y 1, pero es obvio que si N es arbitrariamente grande, los valores que toma x cubren ese



intervalo de manera cada vez más densa. La función $\tilde{S}(x) = S(xN)$ puede ser aproximada tanto como se quiera por una función continua. La elección más obvia de esa función continua está dada por la extensión del factorial a todos los reales mediante la función Gamma, $z! \equiv \Gamma(z + 1)$, donde z un número cualquiera. Entonces, la conclusión es que uno puede trabajar con $S(n)$ como si fuera una función continua y derivable. Ni siquiera hace falta introducir la variable auxiliar $x = n/N$, que se transforma en una intermediaria evitable.

Dicho todo esto, como S está escrita en términos de n , más cómodo que calcular su derivada respecto de L en la Ec. (3) es calcular su derivada respecto de n , a través de la relación $dL = \Delta l dn$. Esto da

$$T \frac{\partial S}{\partial n} = (\Delta\epsilon - f\Delta l).$$

Luego, derivando la Ec. (2) deberían demostrar que se obtiene

$$(\Delta\epsilon - f\Delta l) = kT \log \left(\frac{N-n}{n} \right). \quad (4)$$

Aprovechamos para notar aquí una fórmula que aparece con frecuencia: si $w(n) = \log \binom{N}{n}$, entonces para N, n y $N-n$ mucho mayores que 1, vale

$$w'(n) \approx \log \left(\frac{N-n}{n} \right). \quad (5)$$

Esta fórmula es útil porque $S = k \log \binom{N}{n}$. Entonces no hace falta pasar por la Ec. (2) para calcular la derivada de S respecto de n .

En la Ec. (4) la variable n puede escribirse en términos de L o de U ,

$$n = \frac{L - Nl_2}{\Delta l} = \frac{U - N\epsilon_2}{\Delta\epsilon}.$$

Con esto resulta

$$\frac{N-n}{n} = \frac{Nl_1 - L}{L - Nl_2} = \frac{N\epsilon_1 - L}{L - N\epsilon_2}.$$

Eliminando n en términos de L y despejando f en la Ec. (4) se obtiene una ecuación de estado,

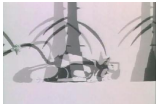
$$f(T, L) = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta l} + \frac{kT}{\Delta l} \log \left(\frac{L - Nl_2}{Nl_1 - L} \right).$$

Ustedes pueden encontrar la longitud $L_0(T)$ que implica $f = 0$, a temperatura fija, y hacer la expansión de f en un entorno de esa longitud para calcular la constante elástica,

$$f(L) \approx k(T) [L - L_0(T)].$$

Ensamble canónico. En este ensamble la longitud está fija, pero la energía tiene, en principio, la posibilidad de variar a través de intercambios con el reservorio. El sistema de la cadena es especial, en el sentido de que fijada la longitud, la energía no puede variar, por más que el sistema este en contacto con un reservorio. La función de partición en el ensamble canónico es

$$Z = \sum_{\text{estados}/L} e^{-\beta\mathcal{E}}.$$



La suma es sobre estados con una longitud dada L . Ya vimos que L y \mathcal{E} quedan definidos por n , y que el número de estados compatibles con un valor dado de n es $\binom{N}{n}$. Así resulta

$$Z = \binom{N}{n} e^{-\beta(n\Delta\epsilon + N\epsilon_2)}.$$

La termodinámica se obtiene mediante la relación $Z = e^{-\beta F}$, donde F es la energía libre de Helmholtz. Recordemos que para una cadena de longitud L sometida a tensión f es

$$dF = -TdS + fdL.$$

De este modo, la derivada de F respecto de L da la tensión. De nuevo, es más sencillo derivar respecto de n ,

$$f = \frac{\partial F}{\partial L} = \frac{1}{\Delta l} \frac{\partial F}{\partial n}.$$

Escribiendo

$$F = -kT \log Z,$$

se obtiene el mismo resultado que con el microcanónico,

$$f = -\frac{kT}{\Delta l} \left[\log \left(\frac{N-n}{n} \right) - \beta \Delta \epsilon \right] = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta l} - \frac{kT}{\Delta l} \log \left(\frac{N-n}{n} \right).$$

Ensamble isobárico. En lugar de fijar la longitud, se fija la tensión. Esta situación es más cercana a lo que uno podría controlar experimentalmente. La función de partición es

$$\zeta_N = \sum_L \sum_{\text{estados}/L} e^{\beta f L} e^{-\beta \mathcal{E}}. \quad (6)$$

La relación con la termodinámica viene a través de la energía libre de Gibbs,

$$\zeta_N = e^{-\beta G}.$$

Para cada longitud se tiene un conjunto de estados. Se trata de sumar sobre todos estos estados y sobre todas las longitudes posibles, siempre con N fijo. La longitud de la cadena depende del número n de segmentos en el estado 1, y como la energía sólo depende de la longitud, a cada valor de L corresponde un solo valor de \mathcal{E} ,

$$L = \Delta l n + N l_2, \quad \mathcal{E} = \Delta \epsilon n + N \epsilon_2.$$

Pero además hay $\binom{N}{n}$ estados con ese valor de L y \mathcal{E} . Luego,

$$\begin{aligned} \zeta_N &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\beta(\Delta\epsilon - f\Delta l)n} e^{-\beta N(\epsilon_2 - fl_2)} = [1 + e^{-\beta(\Delta\epsilon - f\Delta l)}]^N e^{-\beta N(\epsilon_2 - fl_2)} \\ &= [e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}]^N. \end{aligned}$$



Es inevitable sospechar que un resultado tan simple debe corresponder también a un método más simple para calcular la suma anterior, y de hecho es cierto. La explicación que sigue será algo extensa y puede transmitir la idea de que no se gana mucho con el cambio. Pero con la práctica uno aplica estas cosas de modo más automático y la simplificación que se gana no es poca. Así que denle una oportunidad al método que ahora presentamos.

La cuestión pasa por notar que uno no está obligado a organizar la suma (6) primero por longitudes L y luego por estados correspondientes a cada valor de L . La suma podría ser hecha en cualquier orden, siempre que se recorra el mismo conjunto total de estados. Sumar sobre todas las longitudes y sobre todos los estados correspondientes a cada longitud es equivalente a sumar sobre todos los estados de la cadena, con la única restricción de que el número de segmentos sea siempre N . Pero, por otro lado, la totalidad de los estados de la cadena se recorre variando independientemente el estado de cada segmento. Antes habíamos definido las variables e_i , que daban el estado del segmento i -ésimo. Entonces, lo que acabamos de decir es que

$$\sum_L \sum_{\text{estados}/L} = \sum_{\text{estados}} = \sum_{e_1=1}^2 \sum_{e_2=1}^2 \dots \sum_{e_N=1}^2.$$

Ahora bien, la longitud total se consigue sumando las longitudes de todos los segmentos,

$$L = \sum_{i=1}^N l_{e_i},$$

y lo mismo para la energía,

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \epsilon_{e_i}.$$

El hecho de que estas sumas aparezcan dentro de exponenciales permite factorizarlas:

$$e^{\beta f L} = e^{\beta f l_{e_1}} e^{\beta f l_{e_2}} \dots e^{\beta f l_{e_N}},$$

$$e^{-\beta \mathcal{E}} = e^{-\beta \epsilon_{e_1}} e^{-\beta \epsilon_{e_2}} \dots e^{-\beta \epsilon_{e_N}}.$$

Volviendo a la suma sobre los estados, los factores asociados a cada segmento pueden separarse,

$$\zeta_N = \left[\sum_{e_1=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_1} - f l_{e_1})} \right] \left[\sum_{e_2=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_2} - f l_{e_2})} \right] \dots \left[\sum_{e_N=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_N} - f l_{e_N})} \right] = \left[\sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - f l_e)} \right]^N.$$

La única suma que importa calcular tiene únicamente dos términos. Finalmente,

$$\zeta_N = \left[e^{-\beta(\epsilon_1 - f l_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - f l_2)} \right]^N,$$

que es el mismo resultado de antes. Lo notable aquí es que la función e partición se factoriza en el producto de N funciones de partición de un solo segmento, $\zeta_N = \zeta_1^N$, donde

$$\zeta_1 = \sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - f l_e)}.$$



A partir de aquí uno podría olvidarse de la cadena y hacer la estadística de un solo segmento. Los valores medios de la cadena corresponderán a multiplicar por N los valores medios del segmento, $\langle L \rangle = N \langle l \rangle$, y así por el estilo.

Es muy importante el método que acabamos de mostrar para sumar sobre estados. La misma técnica suele ser útil para calcular sumas en el gran canónico. Sumar sobre longitudes y luego sobre estados para una dada longitud es como querer hacer una integral de la forma $\int dx f(x) \int dy g(y)$ cambiando alguna de las variables a través de la condición $R^2 = x^2 + y^2$, lo que tiene un costo innecesario:

$$\int dx \int dy f(x)g(y) \rightarrow \int dR \int dy \frac{R}{\sqrt{R^2 - y^2}} f\left(\sqrt{R^2 - y^2}\right) g(y).$$

Bien. Una vez calculada la función de partición del ensamble isobárico, la relación con la termodinámica viene a través de $\zeta_N = e^{-\beta G}$ y de la expresión diferencial para G ,

$$dG = -SdT - Ldf + \mu dN.$$

Luego,

$$L = \left(\frac{\partial G}{\partial f} \right)_{T,N} = -kT \frac{\partial \log \zeta_N}{\partial f} = N \frac{l_1 e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + l_2 e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}{e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}.$$

Habíamos anticipado este tipo de cosas. El valor medio de la longitud total puede calcularse como N veces el valor medio de la longitud de cualquier segmento individual, que es lo que está escrito arriba: l_1 por su probabilidad más l_2 por su probabilidad, todo por N . Si queremos despejar f de la fórmula anterior, para comparar con los resultados de los otros ensambles, habrá que escribir

$$L = N \frac{l_1 e^{-\beta(\Delta\epsilon - f\Delta l)} + l_2}{e^{-\beta(\Delta\epsilon - f\Delta l)} + 1},$$

así f aparece en un único exponente. Luego,

$$f = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta l} + \frac{kT}{\Delta l} \log \left(\frac{L - Nl_2}{Nl_1 - L} \right).$$

De los tres ensambles que vimos, sólo en este último tiene sentido preguntarse por la energía media, ya que en los otros estaba perfectamente determinada. La energía media de la cadena puede obtenerse a partir de la definición de la energía libre de Gibbs, $U = G + TS + fL$,

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - f \frac{\partial G}{\partial f}. \quad (7)$$

Por comparación con el resultado para L , uno intuye cuál debería ser el resultado de esta trabajosa suma de derivadas. En términos de las probabilidades, uno esperaría lo siguiente,

$$U = N \frac{\epsilon_1 e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + \epsilon_2 e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}{e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}. \quad (8)$$



Que esto es así, y que coincide con el resultado de (7) puede demostrarse sin hacer muchas cuentas: si G se considera función de las variables β y (βf) , tenemos

$$T \frac{\partial G}{\partial T} = -\beta \frac{\partial G}{\partial \beta} - (\beta f) \frac{\partial G}{\partial (\beta f)}, \quad f \frac{\partial G}{\partial f} = (\beta f) \frac{\partial G}{\partial (\beta f)}.$$

Entonces, reemplazando en la Ec. (7), queda

$$\begin{aligned} U &= G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta} + (\beta f) \frac{\partial G}{\partial (\beta f)} - (\beta f) \frac{\partial G}{\partial (\beta f)} = G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta} \\ &= \frac{\partial(\beta G)}{\partial \beta}. \end{aligned}$$

En función de ζ_N ,

$$U = -N \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial \beta}.$$

Ahora bien, si se fijan en la expresión de ζ_1 ,

$$\zeta_1 = \sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - fl_e)},$$

derivar respecto de β (manteniendo βf constante) lo que hace es bajar del exponente la energía ϵ_e . Entonces

$$U = -N \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial \beta} = \frac{N}{\zeta_1} \sum_{e=1}^2 \epsilon_e e^{-\beta(\epsilon_e - fl_e)},$$

que es lo que habíamos escrito más arriba en la Ec. (8) sin hacer una sola derivada.

Si no se quiere correr riesgo aplicando estas fórmulas, lo más prudente es definir una nueva variable de modo que β sólo aparezca multiplicando a la energía. Si se define $z = e^{\beta f}$, resulta

$$\zeta_1 = \sum_{e=1}^2 e^{-\beta \epsilon_e} z^{l_e}.$$

Ahora no hay dudas sobre cómo calcular los valores medios para un segmento,

$$\langle l \rangle = z \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial z}, \quad \langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \log \zeta_1}{\partial \beta}.$$

Estas fórmulas son análogas a las del ensamble gran canónico, donde uno define la fugacidad $z = e^{\beta \mu}$ y obtiene el número medio de partículas derivando respecto de z .

Un comentario marginal respecto de la factorización de ζ_N ,

$$\zeta_N = \left[\sum_{e_1=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_1} - fl_{e_1})} \right] \left[\sum_{e_2=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_2} - fl_{e_2})} \right] \dots \left[\sum_{e_N=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_N} - fl_{e_N})} \right] = \left[\sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - fl_e)} \right]^N.$$



El problema de la cadena es un caso trivial en que es posible factorizar ζ_N hasta el nivel más bajo. Pero a veces eso no es factible. Entonces un método de solución consiste en ir factorizando ζ_N , o cualquier otra función de partición, poco a poco. Por ejemplo, un procedimiento usual es factorizar al sistema en dos mitades (con frecuencia aun este paso sólo puede hacerse de manera aproximada). En el caso de la cadena tendríamos la mitad de los segmentos por un lado y la otra mitad por el otro. Suponiendo que N sea par, eso significa hacer la siguiente factorización parcial de ζ_N ,

$$\zeta_N = \left\{ \sum_{e_1=1}^2 \dots \sum_{e_{\frac{N}{2}}=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_1} - fl_{e_1})} \times \dots \times e^{-\beta(\epsilon_{e_{\frac{N}{2}}} - fl_{e_{\frac{N}{2}}})} \right\} \\ \times \left\{ \sum_{e_{\frac{N}{2}+1}=1}^2 \dots \sum_{e_N=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_{\frac{N}{2}+1}} - fl_{e_{\frac{N}{2}+1}})} \times \dots \times e^{-\beta(\epsilon_{e_N} - fl_{e_N})} \right\}.$$

Cada expresión entre llaves lleva la cuenta de los estados de media cadena. Los dos factores son iguales, de modo que $\zeta_N = \zeta_{\frac{N}{2}}^2$, donde

$$\zeta_{\frac{N}{2}} = \prod_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left\{ \left[\sum_{e_i=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_i} - fl_{e_i})} \right] \right\}.$$

La estadística de la cadena de N segmentos se reduce así a la estadística de una cadena de $\frac{N}{2}$ segmentos. En un caso con interacciones, esta reducción muy probablemente exija algún tipo de aproximación. La cuestión es que, dado el primer paso, los siguientes se obtienen por una simple iteración del procedimiento. En el caso de la cadena, cada media cadena podría dividirse en cuartos de cadena, y escribir

$$\zeta_{\frac{N}{2}} = \zeta_{\frac{N}{4}}^2.$$

Y así el problema de una cadena de N segmentos se reduce al problema de una de $\frac{N}{4}$ segmentos. Si $N = 2^m$, finalmente se llegaría a lo siguiente

$$\zeta_N = \zeta_1^{2^m}.$$

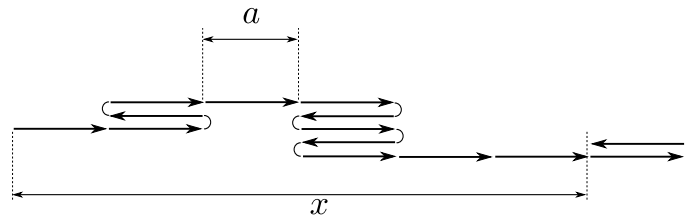
En el caso de la cadena sin interacciones, es trivial llegar a este resultado directamente, pero en sistemas con interacciones es todo un asunto. No sólo el número de segmentos disminuye, sino que los parámetros que aparecen en las exponenciales (por ejemplo, β , f y constantes de acoplamiento entre los segmentos) se van modificando a medida que uno divide por dos el problema. Hacia el final del cuatrimestre, este tipo de técnicas, llamadas de Grupo de Renormalización, será discutido más en detalle.

Problema 10

Una cadena unidimensional está formada por N segmentos de longitud a ($N \gg 1$). Cada par de segmentos consecutivos puede estar plegado o extendido, sin que la energía de la cadena dependa de cómo está plegada,



o sea del valor de su longitud x , medida entre los dos extremos libres. [Un poco editado el enunciado respecto del de la Guía.]



- (a) Suponga que la longitud se fija en un valor determinado. Calcule la entropía. ¿Qué ensambles se pueden usar?
- (b) ¿A que valor de x corresponde la entropía máxima? Calcularla.
- (c) Suponga que la cadena se halla en contacto con un foco térmico a temperatura T . Sobre ella se aplica una fuerza f de magnitud constante que tiende a estirarla, de modo tal que la longitud de equilibrio es x_0 . El equilibrio implica que la entropía total (cadena + foco térmico) es un máximo. Recordando que si se varía la longitud en dx alrededor de x_0 , la fuerza entrega a la cadena un trabajo, y que este trabajo se entrega en forma de calor (ya que la energía interna de la cadena no depende de su longitud), muestre que

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{x=x_0}$$

y halle la expresión para $f(x_0)$.

- (d) Suponga ahora $\langle x \rangle$ conocido. Si calcula la función de partición como:

$$Z = \sum_{x=-Na}^{Na} \Omega(x) e^{-\lambda x} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{-\lambda(2n-N)a},$$

calcule $\langle x \rangle$ en función de λ , despeje λ en función de $\langle x \rangle$ y muestre que si $\langle x \rangle = x_0$ entonces $\lambda = -f/kT$.

Solución. (a) Si x se mantiene fija, los dos ensambles más indicados son el microcanónico y el canónico. Supongamos que un extremo de la cadena esté fijo en $x = 0$. La longitud de la cadena o, más precisamente, la coordenada x de su extremo libre está determinada por el número de segmentos que están orientados en uno o en otro sentido. Si n es el número de segmentos orientados hacia la derecha, entonces la longitud es

$$x = na - (N - n)a = (2n - N)a.$$

El estado macroscópico de la cadena queda definido por n , pero para este valor de n hay $\binom{N}{n}$ estados microscópicos posibles. En el ensamble microcanónico tendríamos

$$S = k \log \binom{N}{n}, \quad (9)$$



y en el canónico

$$e^{-\beta F} = \sum_{\text{estados}/n \text{ es fijo}} e^{-\beta \times 0} = \binom{N}{n}. \quad (10)$$

Puesto que la energía de la cadena no depende de cómo esté plegada, estos resultados son algo obvios, ya que

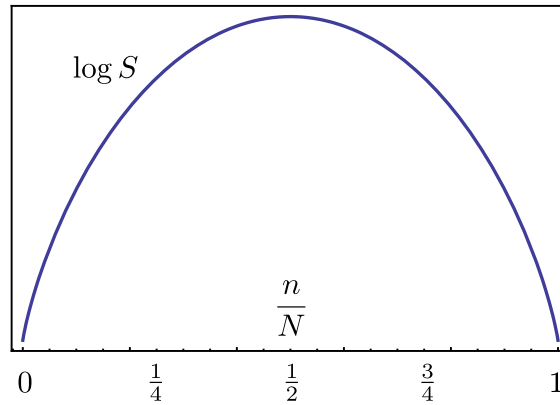
$$F = U - TS = -TS,$$

que es lo que implican las Ecs. (9) y (10). Los dos ensambles son completamente equivalentes.

(b) Si tanto n como N son números muy grandes, la entropía puede considerarse una función continua y derivable de n , con n ya no restringido a los enteros. Para encontrar el valor de n que maximiza la entropía hay que plantear la condición $\partial S/\partial n = 0$. Usando la Ec. (5), esta condición implica

$$k \log \left(\frac{N-n}{n} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad n = \frac{N}{2}.$$

Es fácil comprobar que la derivada segunda es negativa, de modo que se trata de un máximo.



El valor $n = \frac{N}{2}$ corresponde a $x = 0$. En promedio, la mitad de los segmentos apunta en un sentido y la otra mitad en el otro. Lo que significa este resultado es que si la cadena está aislada, térmica y mecánicamente, el estado de equilibrio es con $x = 0$. En un sistema aislado, maximizar la entropía del sistema equivale a buscar los equilibrios. En particular, el resultado $x = 0$ debería corresponder a una tensión nula, ya que estamos excluyendo cualquier agente externo. Más adelante podremos verificarlo.

(c) Este ítem propone una manera alternativa de encontrar la ecuación de estado que relaciona la tensión en la cadena con las otras variables termodinámicas.

Antes de hacer lo que dice el enunciado, veamos el método más directo, que consiste en escribir

$$TdS = dU - f dx.$$

Debido a que la energía interna es siempre nula, S es una función únicamente de x (como ya descubrimos al resolver los otros ensambles) y tal que

$$TdS = -f dx. \quad (11)$$



La tensión cuando la cadena está en equilibrio a una temperatura T y una longitud x_0 es entonces

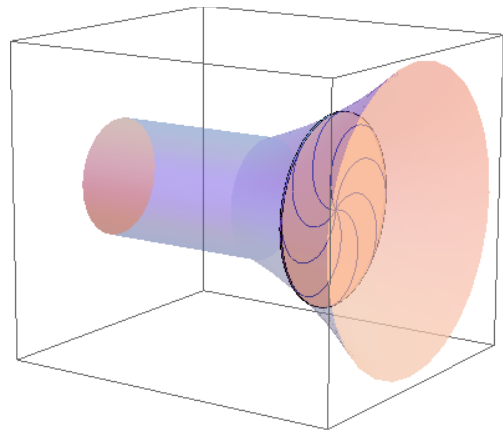
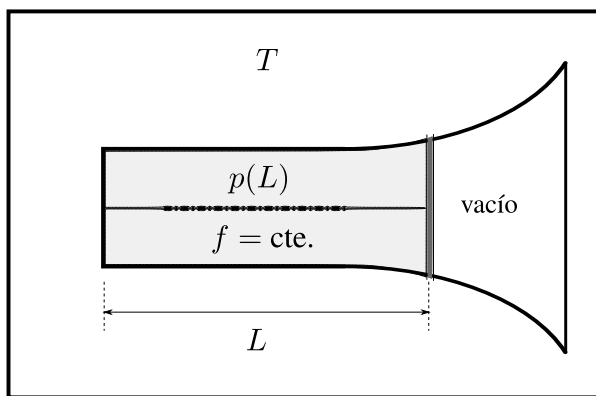
$$f = -T \frac{\partial S(x_0)}{\partial x}.$$

En el enunciado se propone hacer lo siguiente: ignorar completamente que uno sabe la forma del primer principio aplicado a la cadena, es decir, la Ec. (11). Suponer entonces que la cadena está a una tensión f en equilibrio con un foco térmico a temperatura T . Uno sabe que en esas circunstancias la entropía del foco y la cadena, considerados en conjunto, debe ser un máximo. Pequeñas variaciones alrededor del equilibrio no deben producir, a primer orden, variaciones en S_{tot} . Si la longitud de equilibrio es x_0 , la variación de entropía de la cadena si su longitud cambia a $x_0 + \delta x$ es

$$\delta S = \left[\frac{\partial S(x_0)}{\partial x} \right]_T \delta x.$$

Ahora bien, ¿cuánto es la variación en la entropía del foco? El enunciado propone un argumento un poco especioso. En lugar de usar ese argumento, construiremos explícitamente un reservorio que fije al mismo tiempo la temperatura y la tensión.

La figura muestra un arreglo posible.



La cadena está dentro de un cilindro que contiene un gas ideal. Uno de los extremos está fijo en una de las paredes, y el otro está sujeto a un pistón móvil de área variable. Se asume aquí que la tensión en la cadena es positiva. Para simplificar el argumento, estamos suponiendo que el propio cilindro está inmerso en un reservorio a temperatura T . Si el área del pistón fuera constante, fijada la temperatura no sería posible variar la longitud de la cadena manteniendo fija la tensión. En efecto, la tensión de la cadena debe ser igual a pA , donde A es el área del pistón. Si A fuese constante, mantener la tensión fija significaría mantener fija la presión. Pero dados T y p , el volumen queda determinado de manera única, y por lo tanto la posición del pistón y la longitud de la cadena serían invariables. En cambio, si el área del pistón es una función de x , entonces es posible elegir esa función de manera que $pA(x)$ sea constante e igual a f . Es decir, debe suceder lo siguiente

$$f = pA(x) = \frac{A(x)N_{\text{gas}}kT}{V(x)}.$$



Lo importante es que el cociente $A(x)/V(x)$ sea constante. Si no están convencidos de que esto es posible, ustedes mismos pueden tratar de encontrar soluciones al problema de un cilindro con una sección variable tal que el gas ejerza sobre el pistón una fuerza constante.

En resumen, tenemos un gas ideal cuyo volumen puede variar y que produce una fuerza constante sobre un pistón, fuerza que es igual a la tensión de la cadena. Cadena y pistón están dentro de un reservorio a temperatura T . Si la longitud de la cadena cambia en δx , la variación de la entropía total tendrá entonces tres contribuciones:

$$\delta S_{\text{tot}} = \left[\frac{\partial S(x_0)}{\partial x} \right]_T \delta x + \delta S_{\text{gas}} + \delta S_{\text{res}}.$$

Hay que analizar cuánto valen las contribuciones debidas a las variaciones de entropía del gas y del reservorio.

Como la energía interna del gas es sólo función de su temperatura, y la temperatura no cambia, la variación de su entropía es

$$T\delta S_{\text{gas}} = p\delta V = pA(x)\delta x = f\delta x \quad \Rightarrow \quad \delta S_{\text{gas}} = \frac{f}{T} \delta x$$

Ahora hay que ver cuánto cambia la entropía del reservorio. Consideremos el sistema formado por el cilindro y la cadena. La energía interna de este sistema es igual a la energía interna del gas, ya que la cadena tiene energía interna nula. Además, como el sistema formado por el cilindro y la cadena no intercambia trabajo con el reservorio, y debido a que la energía interna de un gas ideal sólo depende de su temperatura (que en este caso se mantiene constante), el primer principio aplicado al sistema compuesto por el cilindro y la cadena implica

$$\delta Q = \delta U + \delta W = 0.$$

Es decir, cadena y cilindro no intercambian ni calor ni trabajo con el reservorio; por lo tanto $\delta S_{\text{res}} = 0$. Todo esto significa que el reservorio es completamente superfluo. Pero en fin, esto no era de por sí evidente.

En definitiva,

$$\delta S_{\text{tot}} = \left[\frac{\partial S(x_0)}{\partial x} \right]_T \delta x + \frac{f}{T} \delta x.$$

Luego,

$$f = -T \left[\frac{\partial S(x_0)}{\partial x} \right]_T. \quad (12)$$

Hay que notar que esto no es lo mismo que se deduce del primer principio para una cadena en general,

$$TdS = dU - f dx.$$

Esta ecuación a lo sumo implica

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_U = -f,$$



que no es lo mismo que (12). Recién cuando uno dice que la energía interna de la cadena es nula los dos enunciados son equivalentes.

En los ítems anteriores habíamos calculado $S = k \log \binom{N}{n}$ y $\partial S / \partial n$. Puesto que $x = (2n - N)a$,

$$f = -T \frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{T}{2a} \frac{\partial S}{\partial n} = -\frac{kT}{2a} \log \left(\frac{N-n}{n} \right) = \frac{kT}{2a} \log \left(\frac{Na+x}{Na-x} \right). \quad (13)$$

Veán si es posible llegar a esta ecuación a partir del resultado del problema anterior, con una adecuada elección de los parámetros que allí se empleaban.

(d) El objetivo de este ítem es llegar al ensamble isobárico, pero a contramano. En lugar de dar por conocida la función de partición del ensamble isobárico, como en el Problema 9, lo que se propone es encontrar cuál debería ser la forma de una función de partición que permitiera calcular el valor medio de x . Por analogía con el ensamble gran canónico, se quiere buscar una función de partición del tipo

$$Z = \sum_{x=-Na}^{Na} \Omega(x) e^{-\lambda x}. \quad (14)$$

Si esto fuera correcto, el valor medio de x se calcularía como

$$\langle x \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \lambda}. \quad (15)$$

Sumar sobre todas las longitudes, incluyendo el número de microestados $\Omega(x)$ correspondiente a cada una, es equivalente a sumar de manera independiente sobre los estados de todos los segmentos. Además, como la longitud total, suma de las longitudes de cada segmento, aparece en una exponencial, es posible factorizar la exponencial en un producto de términos, cada uno asociado a un único segmento. Estas dos observaciones permiten llegar de manera más rápida a una expresión simplificada de Z . Será

$$Z = \sum_{x=-Na}^{Na} \Omega(x) e^{-\lambda x} = \left(\prod_{i=1}^N \sum_{e_i=1}^2 e^{-\lambda l_{e_i}} \right) = (e^{-\lambda a} + e^{\lambda a})^N.$$

Aquí e_i es una variable que representa el estado del i -ésimo segmento. Si el segmento está orientado hacia la derecha $e_i = 1$ y $l_1 = a$; si el segmento está orientado hacia la izquierda $e_i = 2$ y $l_2 = -a$. Aplicando (15), el valor medio de x es

$$\langle x \rangle = Na \frac{e^{-\lambda a} - e^{\lambda a}}{e^{-\lambda a} + e^{\lambda a}}.$$

De aquí podemos despejar λ en función de $\langle x \rangle$,

$$\lambda = \frac{1}{2a} \log \left(\frac{Na - \langle x \rangle}{Na + \langle x \rangle} \right).$$

La comparación con la Ec. (13) implica la identificación

$$\lambda = -\beta f.$$



La conclusión es que la función de partición de la forma (14) que da el valor medio correcto de la longitud es

$$Z = \sum_{x=-Na}^{Na} \Omega(x) e^{\beta f x}.$$

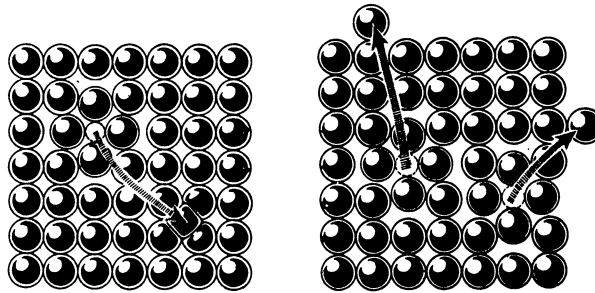
Si se fijan en el problema anterior, en la Ec. (6) escribimos la función de partición para el ensamble isobárico. Ahora vemos que Z es esa misma función de partición. Lo interesante es el método empleado, no tanto el resultado.

Problema 11

Se tienen N átomos iguales formando una red cristalina perfecta. Si se extraen n átomos de sus lugares en la red (con $1 \ll n \ll N$) y se los coloca en posiciones intersticiales, se obtienen n defectos de tipo Frenkel. El número N' de posiciones intersticiales en la red es del orden de magnitud de N . Sea W la energía necesaria para producir un defecto Frenkel. Halle el valor de $\langle E \rangle = W \langle n \rangle$ y de allí muestre que

$$\langle n \rangle \approx \sqrt{NN'} e^{-\beta W/2}.$$

Grafique cualitativamente $\Omega(n) e^{-\beta n W}$ en función de n .



A la izquierda, defectos tipo Frenkel (Problema 11); a la derecha, de tipo Schottky (Problema 12). Figura tomada del libro de Kubo, *Statistical Mechanics*.

Solución. Ensamble microcanónico. Podemos suponer que la red cristalina tiene N átomos, que en su estado más bajo de energía ocupan los N sitios regulares de la red. Éste será el estado más probable a bajas temperaturas. A medida que la temperatura se hace del orden de W , empezará a formarse un número apreciable de defectos. El estado macroscópico del sistema está caracterizado por el número n de defectos. Sin embargo, a este estado corresponde un gran número de estados microscópicos, que puede calcularse del siguiente modo: hay $\binom{N}{n}$ maneras de extraer los átomos de los sitios regulares de la red, y $\binom{N'}{n}$ maneras de distribuirlos entre los intersticios. Notar que aquí estamos tratando a los átomos como indistinguibles y no nos preguntamos qué átomo va a parar a cuál intersticio. Implícitamente también estamos suponiendo que la red existe con independencia de los átomos. Sacamos un átomo de un sitio, pero el sitio, aunque vacío, sigue estando. Esto puede ser cierto si al sacar un átomo el potencial del resto de la red no se modifica demasiado. Pero si uno arranca la mitad de un cristal, no tiene ningún sentido decir que en el espacio que ocupaba la mitad faltante sigue habiendo $\frac{N}{2}$ sitios vacíos.



En definitiva, el número de microestados es

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} \binom{N'}{n},$$

y por lo tanto

$$S(n) = k \log \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} \right].$$

Debiéramos en realidad escribir S como función de la energía, pero alcanza con saber que $\mathcal{E} = nW$. La temperatura a la que hay n defectos en equilibrio está dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{W} \frac{\partial S(n)}{\partial n}.$$

La última derivada se calcula recordando el resultado (5),

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{W} \left[\log \left(\frac{N-n}{n} \right) + \log \left(\frac{N'-n}{n} \right) \right],$$

$$\Rightarrow \quad \beta W = \log \left(\frac{NN'}{n^2} - \frac{(N+N')}{n} + 1 \right). \quad (16)$$

Este resultado es válido siempre que N , N' , n , $N-n$ y $N'-n$ sean números muy grandes.

En la circunstancia particular en que n sea mucho menor que N y N' , dentro del logaritmo el término dominante es el primero. Luego,

$$\beta W \approx \log \left(\frac{NN'}{n^2} \right).$$

Entonces

$$n \approx e^{-\beta W/2} \sqrt{NN'}.$$

La hipótesis de un número bajo de defectos será consistente con este resultado siempre que $\beta W \gg 1$, es decir, a temperaturas suficientemente bajas.

El camino difícil para llegar al resultado anterior hubiera sido resolver primero n , a partir de la Ec. (16), y luego aproximar, en lugar de aproximar y luego resolver; véase si no:

$$(1 - e^{-\beta W})n^2 + (N + N')e^{-\beta W} n - NN'e^{-\beta W} = 0,$$

$$\Rightarrow \quad n = \frac{1}{2(1 - e^{-\beta W})} \left[-(N + N')e^{-\beta W} + e^{-\beta W/2} \sqrt{(N - N')^2 e^{-\beta W} + 4NN'} \right].$$

Uno espera que n sea mucho menor que N y N' cuando kT sea mucho menor que W , lo que implica que $e^{-\beta W}$ es un número pequeño. Definiendo $x = e^{-\beta W/2}$ y expandiendo la solución para n en potencias de x queda, igual que antes,

$$n \approx \sqrt{NN'}x - \frac{1}{2}(N + N')x^2 \approx \sqrt{NN'}x. \quad (17)$$



Sin necesidad de asumir que $e^{-\beta W}$ es pequeño, si $N = N'$, también queda una expresión bastante sencilla,

$$n = \frac{N e^{-\beta W/2}}{1 + e^{-\beta W/2}}.$$

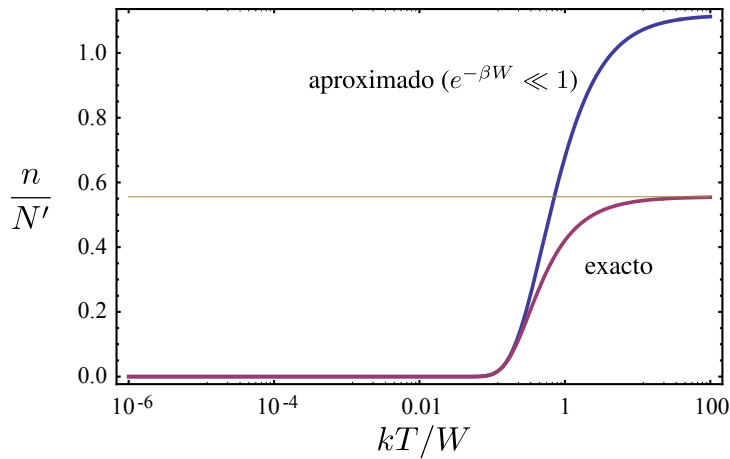
Conviene definir $\alpha = N/N'$, la proporción entre sitios e intersticios. Así, la fracción de intersticios ocupados se escribe de manera universal,

$$\frac{n}{N'} = \frac{1}{2(1 - e^{-\beta W})} \left[-(\alpha + 1)e^{-\beta W} + e^{-\beta W/2} \sqrt{(\alpha - 1)^2 e^{-\beta W} + 4\alpha} \right].$$

Para altas temperatura, β tiende a cero y $e^{-\beta W}$ tiende a uno y

$$n \rightarrow \frac{\alpha}{\alpha + 1}.$$

Si el número de sitios es igual al de intersticios, $n \rightarrow \frac{1}{2}$, como en un sistema de espines a alta temperatura. De todas maneras suponer que hay una fracción grande de intersticios ocupados puede invalidar todo el tratamiento, puesto que ya no se trataría de un cristal. Abajo se muestra el comportamiento de n y de la expresión aproximada (17), válida para bajas temperaturas y bajo número de ocupación; se ha tomado $\alpha = 1.25$.



Ensamble canónico. Hay que calcular la función de partición

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \Omega(n) e^{-n\beta W} = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W}. \quad (18)$$

El límite superior de la suma tiene en cuenta que no podemos sacar más átomos de los que hay originalmente en los sitios regulares, ni formar más defectos que el número de intersticios. Si queremos saber el número medio de defectos, bastará con calcular la siguiente derivada

$$\langle n \rangle = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta W}. \quad (19)$$

Las sumas en donde interviene el producto de dos números combinatorios no son tan reconocibles como las que involucran un solo número combinatorio. Sin embargo, son sumas bastante estudiadas y existen



muchos resultados generales.* Pero lo bueno de trabajar con grandes números, es que uno se ve liberado de la necesidad de evaluar exactamente este tipo de sumas. El resultado será aproximado, pero el error en las cantidades termodinámicas de interés resultará increíblemente pequeño cuando los números involucrados sobrepasen unas pocas potencias de 10.

Mencionaremos el método y luego intentaremos justificarlo. El método consiste en aproximar las sumas por el máximo de sus términos:

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \approx \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right]_{\max}. \quad (20)$$

Será una buena aproximación siempre que sean unos pocos términos los que determinen con precisión suficiente el valor de la suma. Más abajo veremos en qué sentido esto es cierto.

Ahora lo que hay que hacer es encontrar el número n que maximiza el término general en la suma (20). Es más práctico plantear el problema en términos del logaritmo y no de los términos en sí,

$$g(n) = \log \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right].$$

Maximizar el argumento del logaritmo es equivalente a maximizar el propio logaritmo. Aunque n toma sólo valores enteros, si N y N' son números muy grandes puede considerarse que $g(n)$ es una función continua y derivable de la variable real n . Si quieren una justificación de este procedimiento, definan la variable $x = n/N$ y fíjense qué pasa con los valores que puede tomar x a medida que N se hace más y más grande.

Entonces, tratando a $g(n)$ como una función continua, lo siguiente es asumir que en la región que alcanza su máximo n también es un número grande, lo mismo que $N - n$ y $N' - n$. Puede en este caso usarse la fórmula de Stirling para aproximar los números combinatorios,

$$g(n) \approx \left[N \log N - (N - n) \log(N - n) - n \log n \right] + \left[N' \log N' - (N' - n) \log(N' - n) - n \log n \right] - n\beta W.$$

Entonces, al plantear $g'(n) = 0$ se obtiene

$$\log \left(\frac{N - n}{n} \right) + \log \left(\frac{N' - n}{n} \right) - \beta W = 0.$$

Ésta es la misma ecuación (16) que obtuvimos en el ensamble microcanónico, de manera que se llega a la misma solución. Finalmente,

$$Z \approx \left[\frac{N^N}{n^n (N - n)^{N-n}} \right]_{n=n_{\max}} e^{-\beta W n_{\max}},$$

donde

$$n_{\max} = \frac{1}{2(1 - e^{-\beta W})} \left[-(N + N')e^{-\beta W} + e^{-\beta W/2} \sqrt{(N - N')^2 e^{-\beta W} + 4NN'} \right]. \quad (21)$$

*En la siguiente sección se da una expresión cerrada para Z cuando $N = N'$.



Para calcular el número medio de defectos no es necesario, por suerte, evaluar explícitamente Z , porque al calcular (19) los factores que no dependen de βW son irrelevantes:

$$\langle n \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta W} \approx -\frac{\partial}{\partial \beta W} \left\{ \log \left[\frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}} \right]_{n=n_{\max}} - \beta W n_{\max} \right\} = n_{\max}.$$

Este resultado era más que esperable, ya que la función de partición aproximada incluye un único valor de n .

Ensamble gran canónico. Consideremos un cristal con un número de partículas muy grande. El cristal hace las veces de reservorio en el ensamble del gran canónico para cualquier fracción de sí mismo lo suficientemente pequeña. Ésta es una manera explícita de formular el ensamble. Ahora bien, ¿cuál es la fracción más pequeña del cristal que uno puede analizar sin perder la esencia del problema? Si todos los sitios del cristal fueran equivalentes, bastaría con considerar un único sitio. Pero en un cristal con sitios regulares e intersticios hay que elegir una fracción del cristal que represente a ambos sistemas. Sería suficiente entonces con estudiar un sitio y un intersticio. Para ambos, el resto del cristal funciona de reservorio en el gran canónico.[†]

Tanto el sitio como el intersticio pueden tener uno o ningún átomo. Supongamos que la energía de un sitio ocupado es $-\epsilon_s$, y la de un intersticio ocupado $-\epsilon_i$. Formar un defecto requiere energía, de modo que

$$-\epsilon_i + \epsilon_s = W > 0.$$

La función de partición de cada sistema es

$$Z_s = 1 + ze^{-\beta \epsilon_s}, \quad Z_i = 1 + ze^{-\beta \epsilon_i}.$$

La fugacidad $z = e^{\beta \mu}$ es la misma para ambos, puesto que están en contacto con un reservorio en común. Los números medios de ocupación valen, respectivamente,

$$n_s = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_s + \mu)}}, \quad n_i = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_i + \mu)}}.$$

Lo que queremos es calcular n_i a una dada temperatura. La cuestión entonces es cómo averiguar el potencial químico que aparece en estas ecuaciones. La solución surge de considerar al sistema nuevamente como un todo. Un cristal con N sitios regulares y N' intersticios tiene exactamente N átomos. Si en un instante dado, de los N sitios una fracción f está ocupada, y de los N' intersticios una fracción f' , debe cumplirse

$$N = fN + f'N'.$$

Si promediamos respecto del tiempo (que por definición debe ser equivalente al promedio en el ensamble)

$$N = \langle f \rangle N + \langle f' \rangle N'.$$

[†]Podría resultar más natural definir como unidad mínima del cristal una región tal que el cociente entre sitios e intersticios sea una fracción irreducible e igual a N/N' . Se trata de elecciones equivalentes. El problema es que nada asegura que N/N' no sea ya irreducible; pero lo más razonable es que esta proporción pueda escribirse como una fracción p/q con p y q del orden de unas pocas unidades. De todas formas, es irrelevante, basta con tomar por lo menos un sitio y por lo menos un intersticio, la proporción no importa.



Ahora bien, $\langle f \rangle$ representa el promedio de la fracción de sitios ocupados. Pero, siendo todos los sitios equivalentes, esta fracción debe ser igual al valor medio del número de ocupación de un solo sitio. De modo que puede afirmarse que $\langle f \rangle = n_s$ y, análogamente, que $\langle f' \rangle = n_i$. Entonces queda

$$N = n_s N + n_i N',$$

$$\Rightarrow N = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\epsilon_s + \mu)}} + \frac{N'}{1 + e^{-\beta(\epsilon_i + \mu)}}. \quad (22)$$

Ésta es la ecuación que determina el potencial químico. El argumento anterior no dice nada extraordinario. En esencia, lo único que afirma es que la proporción entre sitios ocupados e intersticios ocupados, no depende del tamaño de la fracción de cristal que se considere. Otra manera de decirlo es que si hay α sitios por cada intersticio, en una región con α sitios y un intersticio debe haber en promedio α átomos, porque esa es la cantidad de átomos que había antes de formar los defectos.

Volviendo a la Ec. (22), conviene escribirla un poco. Definamos

$$\lambda = N'/N, \quad y = e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}, \quad x = e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_s)} [= e^{\beta W}].$$

Con esto resulta

$$1 = \frac{1}{1 + y} + \frac{\lambda}{1 + xy},$$

$$\Rightarrow xy^2 + y(1 - \lambda) - \lambda = 0.$$

La solución físicamente aceptable es la que da $y > 0$,

$$y_{\text{sol}} = \frac{1}{2x} \left[-(1 - \lambda) + \sqrt{(1 - \lambda)^2 + 4x\lambda} \right].$$

El número medio de intersticios ocupados resulta así

$$n_i N' = \frac{N'}{1 + xy_{\text{sol}}}.$$

Queda como ejercicio, comprobar que se recupera la expresión (21).

Sobre la aproximación de Z por el máximo de los términos en la suma $\sum \Omega(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}}$

En el problema anterior, al plantear el ensamble canónico nos topamos con la suma

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W},$$



a la que aproximamos por el mayor de sus términos,

$$Z \approx \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right]_{\max}.$$

La clave de este método está en los coeficientes binomiales, en los grandes números involucrados y en el hecho de que la magnitud fundamental no es Z sino su logaritmo.

El uso de una función de partición para calcular propiedades del equilibrio está justificado siempre que las fluctuaciones de las variables termodinámicas alrededor de sus valores medios sean pequeñas. Para que esto sea cierto, la distribución de probabilidades debe tener la forma de una campana muy aguda, centrada en los valores medios de las variables termodinámicas. En el ensamble canónico, la única variable es la energía. Cuando la suma que define la función de partición se escribe como

$$Z = \sum_{\mathcal{E}} \Omega(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}, \quad (23)$$

cada término $\sigma_{\mathcal{E}} = \Omega(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}$, a menos de un factor de proporcionalidad Z^{-1} , representa la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía \mathcal{E} . La condición de que la distribución de probabilidades sea una campana muy pronunciada en torno del valor medio de la energía, implica que sólo los términos con $\mathcal{E} \approx U$ pueden ser apreciablemente distintos de cero. En especial, el valor medio de la energía no puede diferir en mucho de su valor más probable, que está dado por el máximo término en la suma (23). En situaciones ordinarias, aproximar una suma por el máximo de sus términos podría dar, cuanto mucho, una estimación de su valor, pero dudaríamos bastante antes de usar este valor como si fuera el verdadero. Aplicado a la función de partición, el método consistiría en aproximarla por este único término,

$$Z = \sum_{\mathcal{E}} \sigma_{\mathcal{E}} \approx \sigma_{\max},$$

donde $\sigma_{\max} = \max\{\sigma_{\mathcal{E}}\}$. La pregunta natural es qué derecho tiene uno a usar esta estimación como si fuera en realidad una buena aproximación de Z y seguir adelante con los cálculos como si nada hubiera pasado. A lo sumo podría asegurarse lo siguiente

$$\sigma_{\max} < Z < N \sigma_{\max}. \quad (24)$$

Por experiencia con otros sistemas resolubles de manera exacta, uno espera que la función de partición sea del orden e^N . Si esto es cierto, la desigualdad anterior requiere que σ_{\max} sea del mismo orden e^N . Y es aquí donde cobra importancia el hecho de que la cantidad fundamental sea el logaritmo de Z y no Z , porque la desigualdad anterior entonces se escribe como

$$\log \sigma_{\max} < \log Z < \log N + \log \sigma_{\max}.$$

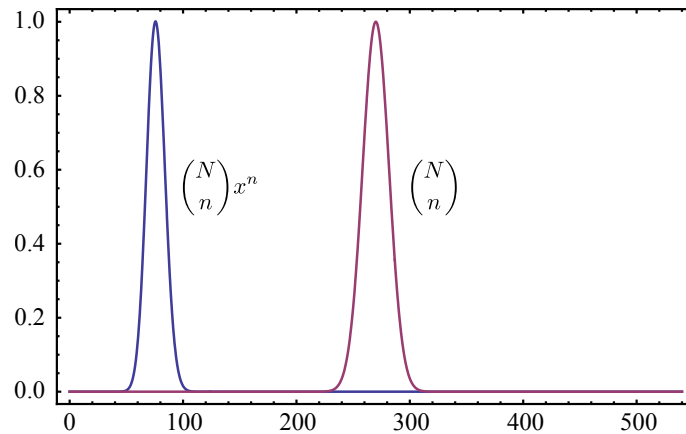
Si se aproxima $\log Z$ por $\log \sigma_{\max}$, el error que se estará cometiendo será, como mucho, igual a $\log N$, frente a cantidades que son del orden de $\log e^N$. El error relativo será así de orden $(\log N)/N$. Cuando N es mucho mayor que 1, este error es por completo despreciable.



El resultado anterior es bastante chocante a primera vista. Supongamos que se trate de un sistema típico de 10^{23} partículas. Bien podría uno detenerse en la desigualdad (24), desanimado por el hecho de no poder decir si Z vale σ_{\max} o $10^{23}\sigma_{\max}$, una pequeña incerteza de 23 órdenes de magnitud.[‡] Sin embargo, este factor, trasladado al logaritmo de Z , llega convertido en un error relativo del orden de $23/10^{23}$. Para la mayoría de los fines prácticos, termina siendo $\log Z = \log \sigma_{\max}$. Una aproximación potencialmente desastrosa para la función, pero aceptable para su logaritmo, al punto de reemplazar el signo aproximado por la igualdad. Veamos algunos casos particulares. La función de partición en el ensamble canónico de un sistema de N partículas que pueden tener energía 0 y ϵ se calcula exactamente:

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-n\beta\epsilon} = (1+x)^N,$$

donde $x = e^{-\beta\epsilon}$. La figura de abajo muestra cómo se comportan las funciones $\binom{N}{n}$ y $\binom{N}{n}x^n$ para $N = 540$ y $x = \frac{1}{6}$; en la figura, cada función está normalizada, para poder mostrarlas en un mismo gráfico.



Luego de aplicar la aproximación de Stirling, cada término en la suma es

$$\sigma_n = \binom{N}{n} x^n \approx \frac{N^N x^n}{n^n (N-n)^{(N-n)}}.$$

Tomando el logaritmo y buscando el máximo, luego de algunos cálculos elementales se obtiene

$$n_{\max} = \frac{Nx}{1+x}, \quad \sigma_{\max} \approx (1+x)^N.$$

Puede sorprender que σ_{\max} dé lo mismo que el resultado exacto. Además no se cumple la desigualdad (24). En realidad, si se usa la fórmula de Stirling más precisa,

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n,$$

[‡]Imagínense un enunciado similar aplicado en otros contextos; por ejemplo, *la masa del protón está entre 10^{-26} kg y 1 g; la masa de la Tierra está entre 10 y 10^{24} kg.*



n_{\max} sigue dado por la fórmula anterior, pero el resultado para σ_{\max} se aparta del valor exacto de Z ,

$$\sigma_{\max} \approx \frac{(1+x)}{\sqrt{2\pi Nx}} (1+x)^N. \quad (25)$$

Usar una peor aproximación para el número combinatorio llevó accidentalmente al resultado exacto para Z , pero con seguridad a un resultado menos preciso para σ_{\max} .

Podemos verificar algunas de las cosas de las que hablamos antes. Por ejemplo, ver que $\sigma_{\max} < Z$. Puesto que, por hipótesis, n_{\max} es un número grande, y debido a que x está entre 0 y 1, el resultado

$$n_{\max} = \frac{Nx}{1+x},$$

implica que Nx es un número mucho más grande que uno. Luego, el factor que multiplica al resultado exacto en la Ec. (25) es

$$\frac{(1+x)}{\sqrt{2\pi Nx}} \ll 1.$$

Así verificamos que $\sigma_{\max} < Z$, y no sólo eso, sino que $\sigma_{\max} \ll Z$. Pero el logaritmo viene a salvar las cosas, porque

$$\log \sigma_{\max} \approx \log \left[\frac{(1+x)}{\sqrt{2\pi Nx}} \right] + N \log(1+x).$$

El error relativo es

$$\left| \frac{\log \sigma_{\max} - \log Z}{\log Z} \right| \sim \frac{\log N}{N}.$$

Como siguiente ejemplo consideremos la función de partición canónica del Problema 11, Ec. (18), que calculamos antes sólo de manera aproximada,

$$Z = \sum_{n=0}^{\min(N, N')} \binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \approx \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} e^{-n\beta W} \right]_{\max}.$$

Estudiaremos un caso especial de esta suma, cuando $N' = N$. Conviene definir una variable $x = e^{-\beta W}$, en términos de la cual es

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n}^2 x^n. \quad (26)$$

En este caso se tiene un resultado exacto relativamente sencillo,

$$Z = (x-1)^N P_N \left(\frac{x+1}{x-1} \right),$$

donde P_N es el polinomio de Legendre de grado N . (En realidad es discutible si esta fórmula representa un avance sobre la Ec. (26); calcular el polinomio de Legendre también involucra la suma de N términos. Es posible que lo único que consigamos sea ponerle un nombre a Z .)



Volviendo a la expresión aproximada. Según resultados previos, en el caso $N = N'$, el valor de n que maximiza el término general $\sigma_n = \binom{N}{n}^2 x^n$ en la suma (26) está dado por

$$n_{\max} = \frac{x^{1/2}}{1 + x^{1/2}} N. \quad (27)$$

Este valor de n_{\max} fue deducido empleando la fórmula de Stirling $n! \approx (n/e)^n$. Una expresión más precisa se consigue mediante la aproximación $n! \approx \sqrt{2\pi n}(n/e)^n$. No es necesario, sin embargo, usar esta fórmula de manera completa. El efecto de los nuevos términos sobre el cálculo de n_{\max} es despreciable. En efecto, si $N = N'$ uno debe maximizar la función

$$g(n) = 2 \log \binom{N}{n} + n \log x.$$

Empleando la fórmula de Stirling corregida, queda

$$\binom{N}{n} \approx \left[\frac{N}{2\pi n(N-n)} \right]^{1/2} \frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}}.$$

La ecuación $g'(n) = 0$ resulta entonces

$$\frac{2n - N}{n(N-n)} + 2 \log \left(\frac{N-n}{n} \right) + \log x = 0. \quad (28)$$

Esto no puede resolverse de manera explícita, pero podemos tratar de llevarlo lo más cercanamente posible a la forma de la solución original (27). Definiendo

$$y = \exp \left[\frac{2n - N}{n(N-n)} \right], \quad (29)$$

la Ec. (28) se transforma en la que se obtuvo en un principio, cambiando x por xy ,

$$2 \log \left(\frac{N-n}{n} \right) + \log(xy) = 0.$$

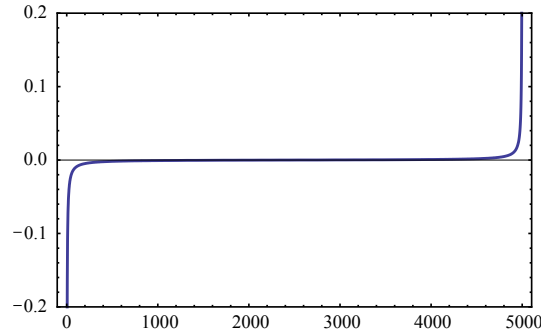
La solución implícita es

$$n = \frac{(xy)^{1/2}}{1 + (xy)^{1/2}} N.$$

Para eso hay que notar que la función que aparece en el exponente (29),

$$u(n) = \frac{2n - N}{n(N-n)},$$

es de orden $1/N$, a menos que n sea muy próximo a cero o muy próximo a N . Por ejemplo, siempre para $N \gg 1$, si se quiere que $|u(n)|$ sea mayor que $1/100$, n debe estar entre 0 y 100 o entre $N - 100$ y N . Lo que esto significa es que para cualquier valor razonable de n , es $y \approx 1$. La figura siguiente muestra la función $u(n)$ para $N = 5000$.



En conclusión: el efecto de usar una fórmula de Stirling más precisa no llega a manifestarse en el valor aproximado de n_{\max} , aunque sí como un factor multiplicativo en σ_{\max} . La expresión final es

$$\sigma_{\max} \approx \left\{ \frac{N}{2\pi n(N-n)} \left[\frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}} \right]^2 x^n \right\}_{n=n_{\max}},$$

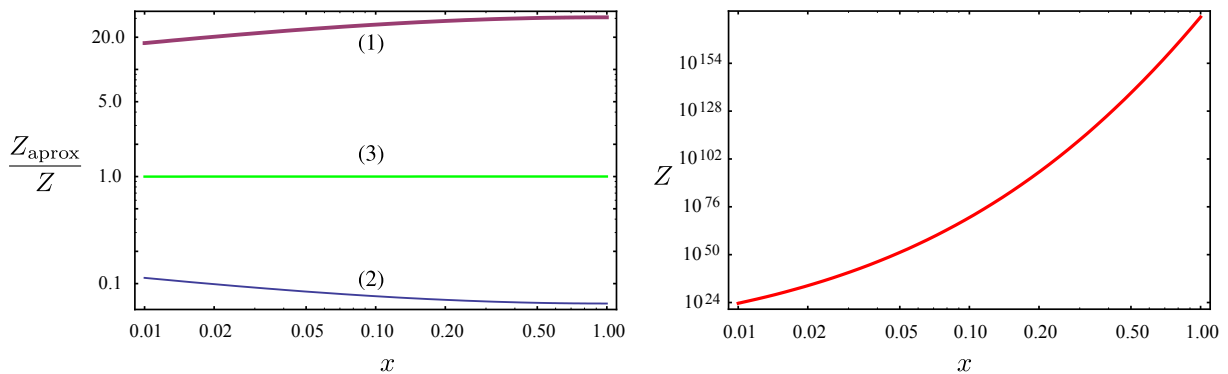
donde es suficiente con usar

$$n_{\max} = \frac{x^{1/2}}{1 + x^{1/2}} N. \quad (30)$$

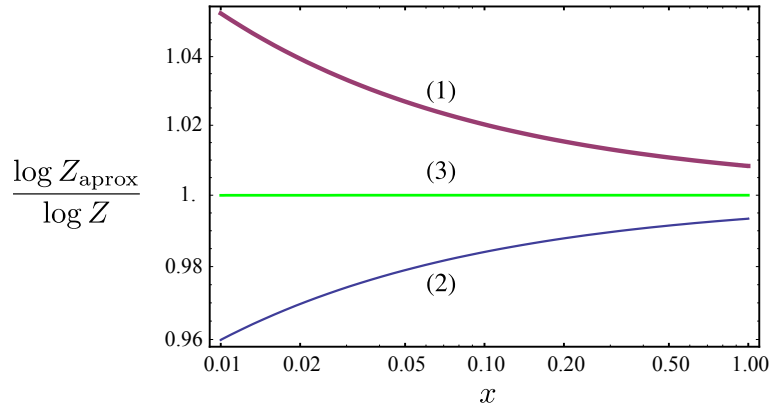
Al calcular el logaritmo de σ_{\max} , cualquier refinamiento en la fórmula de Stirling es insustancial,

$$\begin{aligned} \log \sigma_{\max} &\approx \left\{ \log \left[\frac{N}{2\pi n(N-n)} \right] + 2 \left[N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) \right] + n \log x \right\}_{n=n_{\max}} \\ &= \left\{ 2 \left[N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) \right] + n \log x \right\}_{n=n_{\max}} + \mathcal{O}(\log N). \end{aligned}$$

De todas manera, elegimos conservar en la expresión (30) el término que viene de la corrección a la fórmula de Stirling, para mostrar el contraste que hay entre aproximar Z o aproximar $\log Z$.



En las figuras de arriba, distintas aproximaciones para calcular la función de partición $Z(x)$. A la izquierda, lo que se ha graficado es Z_{aprox}/Z como función de $x = e^{-\beta W}$; se ha tomado $N = 300$. (1) El máximo término en la suma, σ_{\max} , calculado aplicando la fórmula de Stirling $m! \approx \left(\frac{m}{e}\right)^m$. (2) Ídem, pero con la fórmula de Stirling corregida, $m! \approx \sqrt{2\pi m} \left(\frac{m}{e}\right)^m$. (3) Usando una aproximación que consiste en reemplazar σ_n por una gaussiana e integrar (el error es despreciable). A la derecha, la función de partición Z en su verdadera escala, $e^{300} \approx 2 \times 10^{130}$.



Lo que se ha graficado ahora es $\log Z_{\text{aprox}} / \log Z$ como función de x . Aquí se ve que las funciones que no aproximaban tan bien Z , aproximan bien su logaritmo. Para $N = 300$ el error es del orden $\frac{\log N}{N} \approx 2 \times 10^{-2}$.

Problema 13

Considere una superficie adsorbente que tiene N lugares, cada uno de los cuales puede adsorber un átomo de gas. La superficie se halla en contacto con un gas ideal monoatómico. La energía de un átomo adsorbida vale $-\epsilon < 0$, respecto al mismo origen que se toma para las energías del gas.

- (a) Halle el número medio de átomos adsorbidos, $\langle n \rangle$, dados la temperatura y el potencial químico del gas.
- (b) Recordando que el potencial químico del gas es $\mu = kT \log(\beta p) + \frac{3}{2}kT \log(h^2\beta/2\pi m)$, muestre que

$$\frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{p}{p + p_0(T)},$$

donde p es la presión del gas y

$$p_0(T) = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} kT e^{-\beta\epsilon}. \quad (31)$$

- (c) Si el número total de átomos (incluyendo a los adsorbidos) es N_0 , calcule la entropía total del sistema.

Solución. Hallarán este problema resuelto en muchos libros. Se trata de un modelo de equilibrio sólido–vapor. El resultado final, dado por la Ec. (31), se conoce como ecuación de Langmuir, o también isothermas de Langmuir.

Mostraremos tres métodos de solución. Primero resolveremos el problema en el gran canónico, considerando que el gas que está en contacto con la superficie es el reservorio. La segunda forma de resolverlo será planteando el ensamble canónico para el sistema compuesto por el gas y la superficie. Estas dos primeras formas de resolver el problema mantienen fijo N_0 , el número total de átomos en el gas y adsorbidos. El tercer método consistirá en aplicar el ensamble gran canónico al sistema compuesto por el gas y la superficie, de manera que el dato N_0 debe ser considerado como un valor medio y no como el número exacto de partículas en el sistema compuesto.



Ensamble gran canónico para la superficie. Construiremos un modelo explícito de un sistema en el ensamble gran canónico, donde el reservorio no será una entidad abstracta sino un sistema en particular: el mismo gas que está en contacto con la superficie. Los N sitios en la superficie adsorbente forman un sistema con número de partículas variable, en contacto con un reservorio de partículas que consiste en una gran masa de gas a temperatura T . Puesto que el número de sitios sobre la superficie crece como un área y el número de partículas en el gas, como un volumen, en cualquier sistema finito suficientemente grande el número de partículas adsorbidas representará una fracción despreciable del número total de partículas. Es razonable esperar que el modelo pueda ser replicado en un laboratorio.

(a) Como los sitios son independientes, uno puede considerar los N sitios en conjunto o hacer la estadística de un solo sitio. En este último caso, la función de partición del gran canónico para un sitio resulta

$$Z_1 = \sum_{n_1=0}^1 z^{n_1} e^{n_1 \beta \epsilon} = 1 + z e^{\beta \epsilon}.$$

La fugacidad es $z = e^{\beta \mu}$, donde μ es el potencial químico, fijado por el gas del reservorio. Notar que la energía de un sitio ocupado es menor que la energía de un sitio vacío. Los sitios tienden a poblarse a medida que baja la temperatura, en claro contraste con lo que pasaba con la población de defectos en los problemas anteriores. El número medio de ocupación de un sitio es

$$\langle n_1 \rangle = \frac{z e^{\beta \epsilon}}{1 + z e^{\beta \epsilon}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon + \mu)}}.$$

La función de partición de los N sitios es $Z = Z_1^N$, y el número medio de sitios ocupados,

$$n = N \langle n_1 \rangle.$$

(b) A una dada presión y temperatura, μ está dado por

$$\mu = kT \log(\beta p \lambda^3),$$

donde

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m\pi kT}}.$$

Luego,

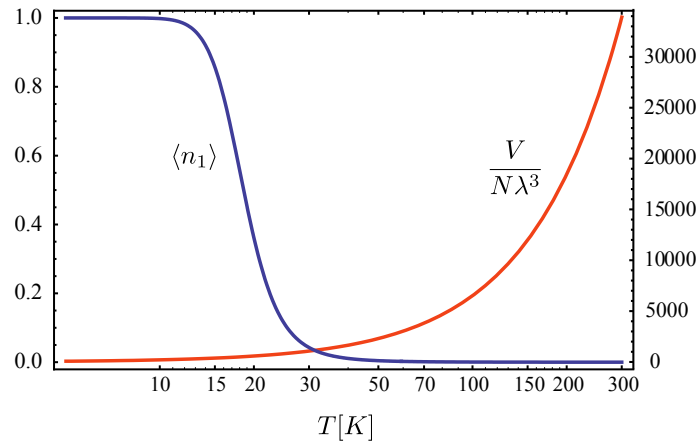
$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{1 + \frac{kT}{p\lambda^3} e^{-\beta \epsilon}} = \frac{p}{p + \frac{kT}{\lambda^3} e^{-\beta \epsilon}} \equiv \frac{p}{p + p_0(T)}. \quad (32)$$

La presión p es la del gas en el reservorio. Puede pensarse que el reservorio tiene un volumen determinado, de modo que

$$p = \frac{N_{\text{res}} kT}{V_{\text{res}}}.$$



Aquí tiene que ser indiferente si uno usa N_{res} igual a N_0 , el número total de átomos, o si lo considera igual a $N_0 - n$, el número total menos el número medio de átomos adsorbidos. La siguiente figura muestra el valor medio del número de ocupación de un sitio como función de la temperatura, para un mol de gas ideal monoatómico contenido en un volumen de 22.4 l, y para una energía de adsorción de 10^{-2} eV. La masa de los átomos se tomó igual a una unidad de masa atómica. La figura también muestra el parámetro $V/(N\lambda^3)$, que para que el gas pueda ser considerado clásicamente, debe ser mucho mayor que uno, lo que excluye buena parte de la curva para $\langle n_1 \rangle$.



(c) La entropía total es la suma de las entropías del sistema de sitios adsorbentes y del gas en el reservorio. El nexa entre la función de partición del gran canónico y la termodinámica es

$$Z = e^{-\beta\Omega},$$

donde

$$\Omega = U - TS - \mu n.$$

Podemos aplicar esto último para calcular la entropía de la superficie adsorbente. Ya calculamos n , así que todo lo que necesitamos es la energía media, que viene dada por

$$U = -\frac{\partial \log Z(\beta, z)}{\partial \beta} = -N \frac{\epsilon z e^{\beta\epsilon}}{1 + z e^{\beta\epsilon}} = -\frac{\epsilon N}{1 + e^{-\beta(\epsilon+\mu)}}.$$

Teniendo en cuenta la expresión para el número medio de sitios ocupados, esto no es otra cosa que decir

$$U = -\epsilon n.$$

Luego,

$$TS = U - \mu n + kT \log Z = N \left\{ -\frac{\epsilon + \mu}{1 + e^{-\beta(\epsilon+\mu)}} + kT \log [1 + e^{\beta(\epsilon+\mu)}] \right\}.$$

No es difícil comprobar que esto mismo escrito en términos del número medio de sitios ocupados da

$$S = k \left[N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) \right],$$



que es lo que uno hubiera dicho inmediatamente en términos del ensamble microcanónico, luego de aplicar Stirling a la ecuación

$$S = k \log \binom{N}{n}.$$

Hubiéramos empezado por aquí.

Por otro lado, para calcular la entropía del gas basta observar que en el equilibrio, cuando haya en promedio n átomos adsorbidos, en el gas habrá $N_0 - n$ átomos. Una de las expresiones para la entropía de un gas ideal monoatómico es

$$S_{\text{gas}} = N_{\text{gas}} k \left[\frac{5}{2} - \log(\beta p \lambda^3) \right].$$

Entonces,

$$S_{\text{gas}} = (N_0 - n) k \left[\frac{5}{2} - \log(\beta p \lambda^3) \right].$$

De nuevo, si el gas va a ser considerado como un reservorio respecto de la superficie, en el cálculo de S_{gas} es indiferente que uno use N_0 o $N_0 - n$.

Ensamble canónico para el sistema compuesto. Supondremos que la superficie y el gas están en contacto con un reservorio temperatura a T . El volumen ocupado por el gas es V , hay N sitios adsorbentes y N_0 átomos en total. La función de partición de todo el sistema es

$$Z = \sum_{\mathcal{E}} e^{-\beta \mathcal{E}}.$$

La suma sobre las energías puede organizarse del siguiente modo. Primero se fija el número n de átomos adsorbidos y se integra sobre todos los estados del gas con $N_0 - n$ partículas. Finalmente se suma sobre n , teniendo en cuenta que hay $\binom{N}{n}$ formas de distribuir los n átomos adsorbidos en los N sitios. Supondremos que $N < N_0$, de modo que los sitios pueden saturarse pero nunca dejar al gas con cero átomos. Luego,

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{\beta \epsilon n} \left[\frac{1}{(N_0 - n)!} \int \left(\prod_{i=1}^{N_0 - n} d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i \right) e^{-\beta \mathcal{E}(\{\mathbf{p}\})} \right].$$

Ya hemos incluido el factor $1/(N_0 - n)!$ por la indistinguibilidad de las partículas en el gas. La integral sobre todos los estados del gas es su función de partición canónica de $N_0 - n$ partículas,

$$Z_{N_0 - n}^{\text{gas}} = \int \left(\prod_{i=1}^{N_0 - n} d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i \right) e^{-\beta \mathcal{E}(\{\mathbf{p}\})} = \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^{N_0 - n}.$$

Así,

$$Z = \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^{N_0} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \frac{x^n}{(N_0 - n)!}, \quad (33)$$

donde



$$x = \frac{e^{\beta\epsilon}}{V/\lambda^3}.$$

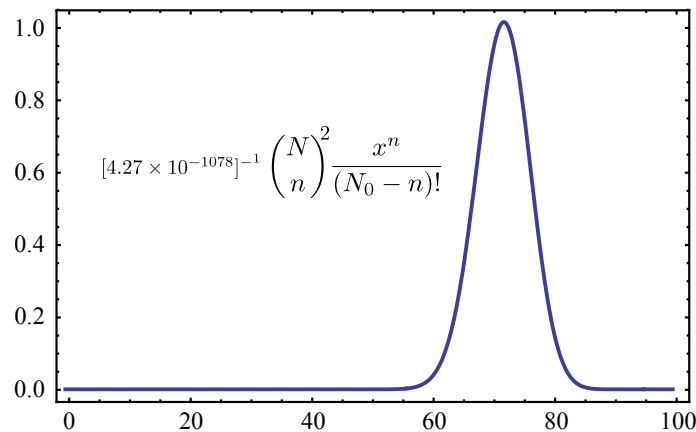
Notemos de paso que el número medio de átomos adsorbidos puede calcularse como

$$\langle n \rangle = x \frac{\partial \log Z}{\partial x}.$$

Más abajo veremos una expresión exacta para esta función de partición, dada mediante los polinomios de Laguerre. Por ahora nos conformamos con evaluarla mediante el método del término máximo.

Interesa demostrar que el término general en la suma que da Z alcanza un máximo dentro del intervalo entre 0 y N . El número combinatorio al cuadrado tiene la forma de una campana muy aguda.

Ustedes pueden estimar el valor de x en la Ec. (33) y demostrar que para energías de adsorción de hasta unos pocos eV y temperaturas no muy bajas, x debe ser un número muy pequeño. Por lo tanto el factor $x^n/(N_0 - n)!$ será una función monótona decreciente de n . Multiplicada por $\binom{N}{n}^2$, es factible que el resultado sea una función de n con forma de campana. La figura muestra el término general de la suma (33), considerado función continua de n ; se ha elegido $x = 6 \times 10^{-3}$, $N = 100$ y $N_0 = 500$, además la gráfica se ha normalizado a 1 respecto del máximo de la función, que resulta ser un número extremadamente pequeño.



Debe tenerse en cuenta que en la función de partición también aparece un factor $(V/\lambda^3)^{N_0}$, independiente de n , pero extremadamente grande. El máximo de los términos que aparecen en Z , para las condiciones de la figura anterior y $V/\lambda^3 = 1000$, es de orden 10^{500} .

En resumen, hay que buscar el máximo término de la suma (33). Como hemos visto, es más sencillo buscar el máximo de su logaritmo:

$$\log \left[\left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^{N_0} \binom{N}{n} \frac{x^n}{(N_0 - n)!} \right]. \quad (34)$$

Usando la aproximación de Stirling e igualando a cero la derivada respecto de n , se encuentra la ecuación que satisface el n que maximiza (34):

$$\frac{x(N - n_{\max})}{n(N_0 - n_{\max})} = 1.$$



Ésta es una ecuación cuadrática. Una sola de las raíces satisface $0 < n_{\max} < N < N_0$. El resultado es

$$n_{\max} = \frac{1 + (N + N_0)x - \sqrt{1 + 2(N + N_0)x + (N - N_0)^2x^2}}{2x}. \quad (35)$$

Esto es válido para un rango de valores de N no necesariamente mucho menores que N_0 , que era la zona de validez que pudimos alcanzar mediante el primer método. Lo cual era necesario, porque el gas actuaba él mismo de reservorio para la superficie.

En situaciones normales, el número de sitios adsorbentes tiene que ser proporcional al área, mientras que el número de átomos en el gas es proporcional al volumen; esto implica $N \ll N_0$. Bajo esta hipótesis, uno puede aproximar (35). Esto queda como ejercicio; el resultado es

$$n_{\max} = \frac{NN_0x}{1 + N_0x}.$$

Este número, que corresponde al valor más probable del número de átomos adsorbidos, en el límite termodinámico también es igual a su valor medio. Aproximar Z por uno sólo de sus términos, elimina todas las fluctuaciones. En definitiva,

$$\log Z \approx N_0 \log \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + \log \left[\binom{N}{n_{\max}} \frac{1}{(N_0 - n_{\max})!} \right] + n_{\max} x.$$

Luego,

$$\langle n \rangle = \frac{NN_0x}{1 + N_0x} = \frac{N \frac{N_0 \lambda^3}{V} e^{\beta \epsilon}}{1 + \frac{N_0 \lambda^3}{V} e^{\beta \epsilon}}. \quad (36)$$

El número medio de átomos en el gas debe ser la diferencia

$$\langle N_{\text{gas}} \rangle = N_0 - n_{\max}.$$

Sin embargo, la hipótesis de que $N \ll N_0$ hace que este número difiera de N_0 en una cantidad despreciable, ya que necesariamente debe ser $n < N \ll N_0$. Entonces, la presión resulta

$$p = \frac{(N_0 - n_{\max})}{V} kT \approx \frac{N_0 kT}{V}.$$

Reemplazando esto en la Ec. (36), se recupera el resultado obtenido mediante el primer método, Ec. (32).

Es interesante que la función de partición (33) puede dejarse escrita en términos de funciones conocidas. Reescribámosla primero como

$$Z = \frac{1}{N_0!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^{N_0} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \binom{N_0}{n} n! x^n,$$

La suma

$$R_{N,N_0}(x) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \binom{N_0}{n} n! x^n$$



define los llamados polinomios torre. El nombre surge a través de un problema de combinatoria relacionado con el juego del ajedrez. Es sencillo demostrar que los coeficientes

$$\binom{N}{n} \binom{N_0}{n} n!$$

dan el número de maneras en que n torres no atacantes pueden disponerse sobre un tablero de ajedrez rectangular de $N \times N_0$ casillas, con $N < N_0$. Existe el siguiente resultado,

$$R_{N,N_0}(x) = N_0! x^{N_0} L_{N_0}^{N-N_0}(-1/x),$$

donde L_n^m son los polinomios asociados de Laguerre. Así que uno termina con los siguiente:

$$Z = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^{N_0} x^{N_0} L_{N_0}^{N-N_0}(-1/x). \quad (37)$$

Esta fórmula permitiría, en principio, calcular de manera exacta los valores medios y las fluctuaciones. Pero no sé hasta dónde esto sea posible en la práctica, ya que los polinomios de Laguerre no son necesariamente más fáciles de evaluar que la suma original. De manera explícita están definidos por

$$L_n^m(x) = \sum_{i=0}^n (-1)^i \binom{n+m}{n-i} \frac{x^i}{i!}.$$

Pero calcular esta suma cuando n y m son números muy grandes no ofrece ninguna ventaja respecto de calcular la suma original. Ni siquiera puede afirmarse que el término dominante corresponda a la mayor potencia de x dentro del polinomio. Al final, con la Ec. (37) lo único que se lograría es ponerle un nombre a la función de partición. Sin embargo, también es cierto que las propiedades de los polinomios de Laguerre están muy bien estudiadas, y hay muchas maneras de representarlos. Por lo tanto, antes de decidir si la Ec. (37) es útil o no, habría que darse una vuelta por la literatura acerca de estos polinomios.

Ensamble gran canónico para el sistema compuesto. La superficie y el gas están en contacto con un reservorio a temperatura T y potencial químico μ . Puesto que el equilibrio se establece con un tercer sistema, podemos tratar al gas y a la superficie por separado. La función de partición del gran canónico para la superficie es igual a la de un solo sitio elevada a la N ,

$$Z_{\text{sup}} = (1 + ze^{\beta\epsilon})^N.$$

La función de partición del gas en el gran canónico es

$$Z_{\text{gas}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z Z_1^n}{n!} = e^{z Z_1},$$

donde

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}.$$



En estas expresiones $z = e^{\beta\mu}$. El dato del enunciado habla de un número fijo de partículas N_0 . Para resolver las cosas del modo en que lo estamos haciendo, ahora este número debe ser considerado sólo como un valor medio. La condición sobre el número de partículas es entonces

$$N_0 = \langle n_{\text{sup}} \rangle + \langle n_{\text{gas}} \rangle,$$

$$\Rightarrow N_0 = z \frac{\partial \log Z_{\text{sup}}}{\partial z} + z \frac{\partial \log Z_{\text{gas}}}{\partial z} = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\epsilon+\mu)}} + e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}.$$

Ésta es una ecuación cuadrática para $e^{-\beta\mu}$. De las dos raíces, una sola es mayor que cero,

$$e^{-\beta\mu} = \frac{1}{2N_0} \left[e^{\beta\epsilon}(N - N_0) + Z_1 + \sqrt{e^{2\beta\epsilon}(N - N_0)^2 + 2e^{\beta\epsilon}(N + N_0)Z_1 + Z_1^2} \right]. \quad (38)$$

A esta altura conviene verificar que cuando $N \ll N_0$ se recupera el resultado al que llegamos por los otros métodos. Puesto que Z_1 en un gas clásico es mucho mayor que el número de partículas del gas, decir $N \ll N_0$ también implica $N \ll Z_1$. Para buscar el límite en que pocos átomos está adsorbidos es suficiente con analizar el comportamiento de $e^{-\beta\mu}$ para $Z_1 \rightarrow \infty$, lo que resulta más sencillo que expandir en potencias de N/N_0 . Se obtiene,

$$e^{-\beta\mu} \approx \frac{Z_1}{N_0}.$$

Los números de partículas de cada sistema son entonces

$$\langle n_{\text{sup}} \rangle \approx \frac{N}{1 + \frac{Z_1}{N_0} e^{-\beta\epsilon}}, \quad \langle n_{\text{gas}} \rangle \approx \frac{N_0}{Z_1} Z_1 = N_0,$$

en acuerdo con los resultados obtenidos más arriba.

Queda como ejercicio verificar que la expresión (38) conduce a un valor medio $\langle n_{\text{sup}} \rangle$ idéntico al calculado en el ensamble canónico, Ec. (35).

Área de informaciones turísticas

Si bajan por la Costa de Berbería, allí donde se estrecha la última cuña de los bosques entre el desierto y el gran mar sin mareas, oirán una extraña leyenda sobre un santo de los siglos oscuros. Ahí, en el límite crepuscular del continente oscuro, perduran los siglos oscuros. Sólo una vez he visitado esa costa; y aunque está enfrente de la tranquila ciudad italiana donde he vivido muchos años, la insensatez y la transmigración de la leyenda casi no me asombraron, ante la selva en que retumbaban los leones y el oscuro desierto rojo. Dicen que el ermitaño Securis, viviendo entre árboles, llegó a quererlos como a amigos; pues, aunque eran grandes gigantes de muchos brazos, eran los seres más inocentes y mansos; no devoraban como devoran los leones; abrían los brazos a las aves. Rogó que los soltaran de tiempo en tiempo para que anduvieran como las otras criaturas. Los árboles caminaron con las plegarias de Securis, como antes con el canto de Orfeo. Los hombres del desierto se espantaban viendo a lo lejos el paseo del monje y de su arboleda, como un maestro y sus alumnos. Los árboles tenían esa libertad bajo una estricta disciplina; debían regresar cuando sonara la campana del ermitaño y no imitar de los animales sino el movimiento, no la voracidad ni la destrucción. Pero uno de los árboles oyó una voz que no era la del monje; en la verde penumbra calurosa de una tarde, algo se había posado y le hablaba, algo que tenía la forma de un pájaro y que otra vez, en otra soledad, tuvo la forma de una serpiente. La voz acabó por apagar el susurro de las hojas, y el árbol sintió un vasto deseo de apresar a los pájaros inocentes y de hacerlos pedazos. Al fin, el tentador lo cubrió con los pájaros del orgullo, con la pompa estelar de los pavos reales. El espíritu de la bestia venció al espíritu del árbol, y éste desgarró y consumió a los pájaros azules, y regresó después a la tranquila tribu de los árboles. Pero dicen que cuando vino la primavera todos los árboles dieron hojas, salvo este que dio plumas que eran estrelladas y azules. Y por esa monstruosa asimilación, el pecado se reveló.

En *The Man Who Knew Too Much*, de G. K. Chesterton